

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-105172

(43)Date of publication of application : 09.04.2003

(51)Int.CI.

C08L 63/02
C08K 3/00
C08K 5/521
C08K 5/5313
C08K 5/5317
C08K 5/5397
C08K 5/5399
C08K 9/04
H01L 23/29
H01L 23/31

(21)Application number : 2001-303296

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 28.09.2001

(72)Inventor : OURAY AKIO
TABATA AKIHIRO

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy resin composition having excellent blistering resistance of a package on reflowing and adhesion to a polyimide in the pressure cooker test (PCT) in the resin composition having a phosphorus based flame-retardant as the major component of a flame-retardant.

SOLUTION: The epoxy resin composition comprises (A) an epoxy resin, (B) a curing agent, (C) a filler, and (D) a phosphorus based flame-retardant, and the above epoxy resin (A) contains a tetramethylbisphenol F type epoxy resin to be represented by chemical formula (I).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

10/11
(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-105172

(P2003-105172A)

(43)公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(51) Int. Cl. 7
C 08 L 63/02
C 08 K 3/00
5/521
5/5313
5/5317

識別記号

F I

C 08 L 63/02
C 08 K 3/00
5/521
5/5313
5/5317

マコト* (参考)

4J002

4M109

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-303296 (P2001-303296)

(22)出願日

平成13年9月28日 (2001. 9. 28)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 大浦 昭雄

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ
株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 田畑 昭弘

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ
株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】エポキシ樹脂組成物及び半導体装置

(57)【要約】

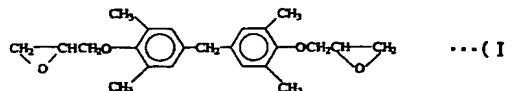
【課題】難燃剤として燐系難燃剤を主体とする樹脂組成物において、リフロー時のパッケージの耐崩れ性およびPCTでのポリイミドとの密着性がすぐれたエポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、充填材(C)、燐系難燃剤(D)を含有するエポキシ樹脂組成物であって、前記エポキシ樹脂(A)が化学式(I)で表されるテトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

FP04-0105-
00W0-NC
04.7.-6
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、充填材(C)、燃系難燃剤(D)を含有するエポキシ樹脂組成物であつて、前記エポキシ樹脂(A)が化学式(I)



【請求項2】化学式(I)で表されるテトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂の含有率が、前記エポキシ樹脂(A)中50重量%以上であることを特徴とする請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

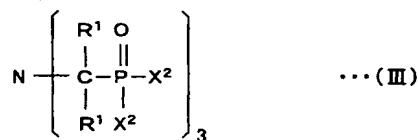
【請求項3】燃系難燃剤(D)が下記一般式(II)、一般式(III)、一般式(IV)および一般式(V)で表される構造を有する化合物からなる群のうち少なくとも1種を含有する有機磷化合物(d1)であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【化2】



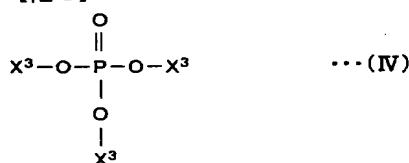
(式中、X¹はアリール基またはアルキル基を意味する。X²は水酸基、アリール基またはアルキル基を意味し、同一でも異なっていてもよい。)

【化3】



(式中、X²は水酸基、アリール基またはアルキル基を意味し、同一でも異なっていてもよい。R¹は水素、アミノ基、水酸基、リン酸基、アリール基またはアルキル基を意味する。)

【化4】

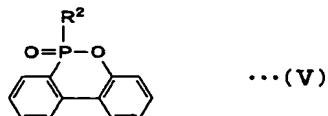


(式中、X³は1価以上の芳香族基を意味し、同一でも異なっていてもよい。)

【化5】

で表されるテトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【化1】



(式中、R²は水素、アルキル基、アルコキシル基、カルボキシ基、フェノキシ基またはアミノ基を意味し、同一でも異なっていてもよい。)

【請求項4】燃系難燃剤(D)が、コア部分が赤磷でありシェル部分が有機層である無機・有機複合体(d2)であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物によって封止されたことを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃剤として燃系難燃剤を主体とする樹脂組成物において、耐リフロー信頼性及び耐湿信頼性に優れ、特に半導体封止用として好適なエポキシ樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体装置などの電子回路部品の封止方法として、従来より金属やセラミックスによるハーメッシュシールと共にフェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂などによる樹脂封止が提案されており、一般にこのような封止に使用される樹脂を封止材樹脂と呼んでいる。その中でも、経済性、生産性、物性のバランスの点からエポキシ樹脂による樹脂封止が最も盛んに行われている。そして、エポキシ樹脂による封止方法は、エポキシ樹脂に硬化剤、充填材などを添加した組成物を用い、半導体素子を金型にセットしてトランスマスター成型法などにより封止する方法が一般的に行われている。

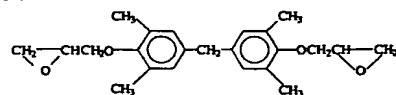
【0003】最近はプリント基板への半導体装置パッケージの実装において高密度化、自動化が進められており、従来のリードピンを基板の穴に挿入する“挿入実装方式”に代わり、基板表面に半導体装置パッケージを半田付けする“表面実装方式”が盛んになってきた。それに伴い、半導体装置パッケージも従来のDIP(デュアル・インライン・パッケージ)から、高密度実装・表面

実装に適した薄型の FPP (フラット・プラスチック・パッケージ) に移行しつつある。その中でも最近では、微細加工技術の進歩により、厚さ 2 mm 以下の TSO P、TQFP、LQFP が主流となりつつある。そのため湿度や温度など外部からの影響をいつそう受けやすくなり、耐リフロー信頼性、高温信頼性、耐湿信頼性などの信頼性が今後ますます重要となってくる。特に最近では TSO P、TQFP 等厚さ 1 mm 以下のパッケージにおける耐リフロー信頼性の向上が求められている。

【0004】表面実装においては、通常半田リフローによる実装が行われる。この方法では、基板の上に半導体装置パッケージを載せ、これらを 200°C 以上の高温にさらし、基板にあらかじめつけられた半田を溶融させて半導体装置パッケージを基板表面に接着させる。このような実装方法では半導体装置パッケージ全体が高温にさらされるため、封止樹脂の吸湿性が高いと封止樹脂と半導体チップの間、あるいは封止樹脂とリードフレームの間の剥がれが生じたり、吸湿した水分が半田リフロー時に爆発的に膨張してクラックが生じるという現象が起こる。また薄型パッケージの場合、銀ペースト層が吸湿してリフロー時にシリコンチップまたはリードフレームとの界面から剥離し、パッケージ底部が押し下げられてパッケージ底部が膨らむ現象（膨れ特性）が起こり問題になっている。更に、近年では環境保護の点から鉛を含んでいない鉛フリー半田の使用が進んでいるが、鉛フリー半田は融点が高く、そのためリフロー温度も上がることになりこれまで以上の耐リフロー信頼性が求められている。

【0005】一方、近年環境への影響を少なくするために臭素化合物添加量の低減または臭素化合物に代えて燐系難燃剤が提案されている（特開平9-235449号および特開平11-269345号の各公報）。これらの燐系難燃剤を半導体用封止樹脂組成物に配合した場合、吸湿下で樹脂の各種部材への密着性が低下して、上記半田リフロー時のパッケージ膨れが増加したり PCT (プレッシャー・クッカー・テスト) においてポリイミドとの密着性が低下するという問題があった。

【0006】一般的に耐リフロー信頼性を向上させるに



」である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明は必須成分として、エポキシ樹脂 (A)、硬化剤 (B)、充填材 (C)、燐系難燃剤 (D) を含有する。

【0015】本発明の組成物は、燐系難燃剤 (D) を

は封止樹脂組成物中の充填材の割合を上げることが有効であることが知られていた。封止樹脂組成物中の樹脂成分を減らすことにより吸湿性が低下するからである。しかしながら、単純に封止樹脂組成物中の充填材の割合を大きくするだけだと流動性が悪化し、パッケージ未充填やステージシフトなどの問題が起こる。

【0007】そのため、耐リフロー信頼性を向上するため、エポキシ樹脂としてテトラメチルビスフェノール F 型エポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物が提案されている（特開平8-134183号公報）が、燐系難燃剤添加系での耐リフロー性については言及されていない。

【0008】難燃剤として燐系難燃剤を主体とする樹脂組成物において、さらなる耐リフロー信頼性、特に 1 mm 以下の厚みのパッケージにおいてさらに膨れ特性の優れるとともに、PCT においてポリイミドとの密着性に優れた樹脂組成物が求められている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は上記のような事情に鑑みてなされたものであり、難燃剤として燐系難燃剤を主体とする樹脂組成物において、リフロー時のパッケージの耐膨れ性と PCT でのポリイミドとの密着性に優れるエポキシ樹脂組成物、及び該エポキシ樹脂組成物で封止してなる半導体装置の提供を目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために銳意検討した結果、本発明に到達した。

【0011】本発明は、主として次の構成を有する。すなわち、「エポキシ樹脂 (A)、硬化剤 (B)、充填材 (C)、燐系難燃剤 (D) を含有するエポキシ樹脂組成物であつて、前記エポキシ樹脂 (A) が化学式 (I) で表されるテトラメチルビスフェノール F 型エポキシ樹脂を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【0012】

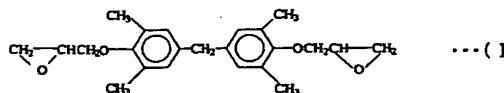
【化6】

…(I)

添加したエポキシ樹脂組成物であり、さらにエポキシ樹脂 (A) が下記化学式 (I) で表されるテトラメチルビスフェノール F 型エポキシ樹脂を必須成分として含有することを特徴とする。

【0016】

【化7】



エポキシ樹脂 (A) に化学式 (I) で表されるテトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂を含有させることによりリフロー時の耐振れ特性およびPCTでのポリイミドとの密着性が向上する。化学式 (I) で表されるテトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂の含有量はエポキシ樹脂 (A) 全量に対して10重量%以上が好ましく、さらに50重量%以上がより好ましい。10重量%以上であればチップ表面の密着性低下抑制に大きな効果が現れる。

【0017】用途によっては化学式 (I) で表されるエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂を併用しても良い。その他のエポキシ樹脂としては1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物であれば特に限定されず、モノマー、オリゴマー、ポリマー全般である。例えばアルキル置換基を持たないビスフェノールF型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-テトラエチルビフェニル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-テトラブチルビフェニルなどのビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールアルキル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、トリフェノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂およびトリフェニルメタン型エポキシ樹脂などが挙げられる。その他のエポキシ樹脂として2種以上用いても良い。

【0018】2種以上のエポキシ樹脂を併用する場合、化学式 (I) で表されるエポキシ樹脂の他のエポキシ樹脂として特に好ましいものとしては例えば4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ビフェニル、アルキル置換基を持たないビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0019】エポキシ樹脂 (A) の配合量はエポキシ樹脂組成物全体に対して通常0.5~18重量%、特に1~8重量%が好ましい。

【0020】本発明における硬化剤 (B) は、エポキシ樹脂 (A) と反応して硬化させるものであれば特に限定されず、それらの具体例としては、例えばフェノールノボラック、クレゾールノボラック、ナフトールノボラックなどのノボラック樹脂、フェノールアルキル樹脂、

ビフェニル骨格含有フェノールアルキル樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノール樹脂、ナフトールアルキル樹脂、ビスフェノールAなどのビスフェノール化合物、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物およびメタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族アミンなどがあげられ、これらを単独で用いても、2種以上の硬化剤を併用しても良い。硬化剤 (B) の溶融粘度はIC1 (150°C) 粘度で1Pa·s以下、さらには0.3Pa·s以下のものが特に好ましく使用される。

【0021】硬化剤 (B) としてはリフロー信頼性の点からフェノールアルキル樹脂が特に好ましく使用され、さらにはp-キシレン型フェノールアルキル樹脂が良い。

【0022】硬化剤 (B) の配合量はエポキシ樹脂組成物全体に対して通常0.5~15重量%、特に1~6重量%が好ましい。さらにはエポキシ樹脂 (A) と硬化剤 (B) の配合比は、機械的性質、及び耐湿性も点からエポキシ樹脂 (A) に対する硬化剤 (B) の化学当量比が0.5から1.2、特に0.7から1.0の範囲にあることが好ましい。

【0023】また、本発明においてエポキシ樹脂 (A) と硬化剤 (B) の硬化反応を促進するため硬化触媒を用いても良い。硬化触媒は硬化反応を促進するものであれば特に限定されず、たとえば2-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなどのイミダゾール化合物、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、 α -メチルベンジルメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7などの3級アミン化合物、ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテラブロポキシド、テトラキス(アセチルアセトナト)ジルコニウム、トリ(アセチルアセトナト)アルミニウムなどの有機金属化合物およびトリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスフォニウム・テトラフェニルボレート塩、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ(p-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホスフィンなどの有機ホスフィン化合物があげられる。なかでも信頼性および成形性の点から有機ホスフィン化合物が好ましく、トリフェニルホスフィンが特

に好ましく用いられる。

【0024】これらの硬化触媒は、用途によっては2種以上を併用してもよく、その添加量はエポキシ樹脂

(A) 100重量部に対して0.1~10重量部の範囲が望ましい。

【0025】本発明における充填材(C)としては、無機充填材が好ましく、具体的には非晶性シリカ、結晶性シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミニウム、マグネシア、クレー、タルク、ケイ酸カルシウム、酸化チタンや酸化アンチモンなどの金属酸化物、アスベスト、ガラス繊維およびガラス球などが挙げられるが、中でも非晶性シリカは線膨脹係数を低下させる効果が大きく、低応力化に有効なため好ましく用いられる。形状としては、破碎状のものや球状のものが用いられ、流動性の点から球状のものが特に好ましく使用される。

【0026】ここでいう非晶性シリカは、一般的には真比重が2.3以下のものを意味する。この非晶性シリカは公知の任意の方法で製造方法でき、例えば結晶性シリカを溶融する方法および金属ケイ素の酸化による方法、アルコキシランの加水分解など、各種原料からの合成方法が使用できる。

【0027】非晶性シリカのなかでも石英を溶融して製造される球状溶融シリカが特に好ましく使用され、球状溶融シリカを全充填材(C)中に90重量%以上含有することが特に好ましい。

【0028】充填材(C)の粒径および粒度分布については、特に限定はないが、流動性、成形時のバリ低減の点から、平均粒径(メディアン径を意味する。以下同じ。)が5~30μmの範囲にあることが好ましい。また、平均粒径または粒度分布の異なる充填材を2種以上組み合わせることもできる。

【0029】本発明において、充填材(C)の割合が全樹脂組成物に対して80重量%を超える98重量%以下が好ましい。充填剤(C)の含有量が80重量%を超えるば封止樹脂の低吸湿化、高弹性化が十分になり、厳しい要求レベルにおいても十分な耐リフロー信頼性が得られる。さらに、充填剤(C)の割合が85重量%以上であると、特に薄型パッケージにおける膨れ特性が向上するため、膨れ特性向上の観点からは充填材(C)の割合は85重量%以上が好ましい。一方、98重量%以下であると接着性やパッケージ充填性の低下を抑えることができる。

【0030】本発明においては難燃剤として燐系難燃剤(D)を含有するが、燐系難燃剤(D)としては、有機燐化合物(d1)またはシェル部分が有機層である無機・有機複合体(d2)が好ましい。

【0031】本発明の有機燐化合物(d1)としては一般式(II)~(V)の化合物が挙げられ、さらに、それぞれの具体例としてその下に例示する。

【0032】一般式(II)の具体例として下式(VI)で

示される化合物が挙げられる。

【0033】

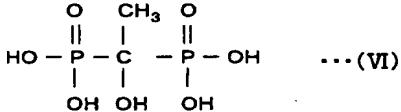
【化8】



10 (式中、X¹はアリール基またはアルキル基を意味する。X²は水酸基、アリール基またはアルキル基を意味し、同一でも異なっていてもよい。)

【0034】

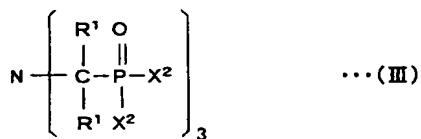
【化9】



20 一般式(III)の具体例としては下式(VII)で示される化合物が挙げられる。

【0035】

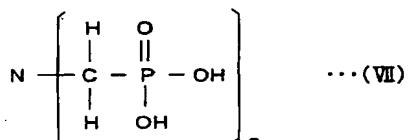
【化10】



30 (式中、X²は水酸基、アリール基またはアルキル基を意味し、同一でも異なっていてもよい。R¹は水素、アミノ基、水酸基、リン酸基、アリール基またはアルキル基を意味する。)

【0036】

【化11】

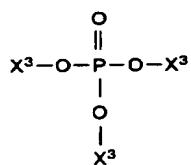


40

一般式(IV)の具体例としては下式(VIII)および下式(IX)で示される化合物などが挙げられる。

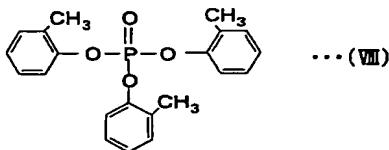
【0037】

【化12】



…(IV)

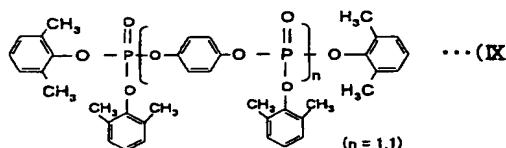
【化13】



…(VII)

(式中、 X^3 は1価以上の芳香族基を意味し、同一でも異なるってしてもよい。)

【0038】



【0039】

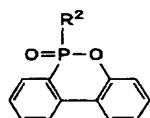
【化14】

…(IX)

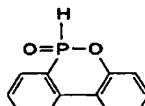
一般式 (V) の具体例としては下式 (X) 、下式 (X I) および下式 (XII) で示される化合物などが挙げられる。

【0040】

【化15】



…(V)

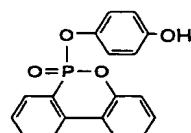


…(X)

(式中、 R^2 は水素、アルキル基、アルコキシル基、カルボキシ基、フェノキシ基またはアミノ基を意味し、同一でも異なるってしてもよい。)

【0041】

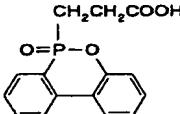
【化16】



…(XII)

【0042】

【化17】



…(XI)

【0043】

【化18】

【0044】これらの化合物は2種類以上を併用することも可能である。

【0045】有機磷化合物 (d1) は固体 (粉末状) でも液体でも使用できるが、作業性の面で固体 (粉末状) が好ましい。粉末状である場合、最大粒径は $80 \mu\text{m}$ 以下が成形時の金型ゲート詰まりを起こす可能性が少ないため好ましい。流動性への影響や難燃性への効果発現の意味から平均粒径は $2 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

【0046】有機磷化合物 (d1) の添加量は難燃性を発現できるための必要最小量が好ましく通常、全組成物に対し 5 重量% 以下である。5 重量% 以下であると耐湿性や密着性の低下を最小限に抑えることができ、更に好

ましくは 0.2 重量% ~ 3 重量% である。

【0047】本発明におけるコア部分が赤磷でありシェル部分が有機層である無機・有機複合体 (d2) は安全性の面から赤磷の使用形態を考慮したものである。無機・有機複合体 (d2) において、コア部分の赤磷は黄磷を全て赤磷に転化した後粉碎することにより得られる「粉碎赤磷」、黄磷の一部のみを赤磷に転化することにより得られる「非粉碎赤磷」(特公平4-37862号公報) などが挙げられるが、赤磷の安全性・耐湿性を十分なものとする上で「非粉碎赤磷」が好ましく用いられる。

【0048】また、シェル部分の有機層としてはフェノ

ール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ホルマリン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が好ましく、これらを併用することも可能である。これらの熱硬化性樹脂のうち密着性の面からフェノール樹脂が特に好ましく用いられる。

【0049】無機・有機複合体(d2)中の赤磷含有量は通常80～95重量%であり、80重量%未満では吸水等の影響を受けやすく、95重量%を越えると取り扱い面で安全性の問題がある。また、無機・有機複合体

(d2)の粒径は半導体を封止する際の成形時に金型のゲート部分の閉塞防止の面から最大粒径80μm以下が好ましい。樹脂特性や難燃性を十分発現させるために平均粒径は2～50μmが好ましい。

【0050】無機・有機複合体(d2)の製造方法としては、例えば特公昭54-39200号公報に記載されているような方法、すなわち、シェル部分がフェノールの場合、赤磷を水に懸濁させ、これにフェノールとホルマリンを添加して加熱下にさらにリン酸を添加して調製することができる。

【0051】無機・有機複合体(d2)の具体例としては、燐化学工業(株)製のノーバレッド120やノーバエクセル140が挙げられる。

【0052】無機・有機複合体(d2)の樹脂組成物への添加量は難燃性を発現できるための必要最小量が好ましく、通常5重量%以下である。5重量%以下であると耐湿性や密着性の低下を最小限に抑えることができ、さらに好ましくは0.2重量%～3重量%である。

【0053】本発明は燐系難燃剤(D)を添加することが特徴の1つであるが、難燃性をさらに向上させる目的でプロム化合物を併用してもよい。プロム化合物は、通常、エポキシ樹脂組成物に難燃剤として添加されるものであれば、特に限定されない。プロム化合物の好ましい具体例としては、プロム化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、プロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂などのプロム化エポキシ樹脂、プロム化ポリカーボネート樹脂、プロム化ポリスチレン樹脂、プロム化ポリフェニレンオキサイド樹脂、テトラプロモビスフェノールA、デカプロモジフェニルエーテルなどがあげられ、なかでも、プロム化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、プロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂などのプロム化エポキシ樹脂が、成形性の点から特に好ましい。

【0054】本発明においては、難燃助剤として三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどのアンチモン化合物も配合できるが、半導体装置としての信頼性を低下させる傾向があることから、樹脂組成物に対する添加量は0.5重量%以下、さらに0.3重量%以下、さらには実質的に配合されていないことが好ましい。

【0055】本発明では、シランカップリング剤、チタンカップリング剤などのカップリング剤を配合すること

ができる。これらのカップリング剤で充填材を、他の構成成分とブレンドする以前に処理しておくことがより好ましい。カップリング剤としてはシランカップリング剤が好ましく使用され、シランカップリング剤としては、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基などの加水分解性基および有機基がケイ素原子に直結したもの、およびその部分加水分解縮合物が一般的に用いられる。シランカップリング剤中の有機基としては、窒素原子、酸素原子、ハロゲン原子、硫黄原子などによって置換された炭化水素基のものが使用される。シランカップリング剤の具体的な例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ - $(2,3\text{-エポキシシクロヘキシル})$ プロピルトリメトキシシラン、 γ - $(N\text{-フェニルアミノ})$ プロピルトリメトキシシラン、 γ - $(N\text{-フェニルアミノ})$ プロピルメチルジメトキシシラン、 γ - $(N\text{-メチルアミノ})$ プロピルトリメトキシシラン、 γ - $(N\text{-メチルアミノプロピル})$ メチルジメトキシシラン、 γ - $(N\text{-エチルアミノ})$ プロピルトリメトキシシラン、 γ - $(N\text{-エチルアミノ})$ プロピルメチルジメトキシシラン、 γ - $(N\text{-エチルアミノ})$ プロピルトリメトキシシラン、 γ - $(N\text{-エチルアミノ})$ プロピルメチルジメトキシシラン、 γ - $(N\text{-エチルアミノ})$ プロピルトリメトキシシラン、 γ - $(N\text{-エチルアミノ})$ プロピルメチルジメトキシシラン、 γ - $(N\text{-エチルアミノ})$ プロピルメチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカトプロピルメチルジメトキシシラン、 $N\text{-}\beta$ - $(アミノエチル)$ - γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N\text{-}\beta$ - $(アミノエチル)$ - γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $N\text{-}\beta$ - $(アミノエチル)$ - γ -アミノプロピルトリエチルシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ - $(N, N\text{-ジメチルアミノ})$ プロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0056】カップリング剤の配合割合としてはエポキシ樹脂組成物全量に対して0.1～2重量%添加することが流動性及び充填性の点で好ましい。

【0057】本発明のエポキシ樹脂組成物は、さらに次に挙げる各種添加剤を任意に含有することができる。カーボンブラックおよび酸化鉄などの各種着色剤や各種顔料、シリコーンゴム、オレフィン系共重合体、変性ニトリルゴム、変性ポリブタジエンゴムなどの各種エラストマー、シリコーンオイル、ポリエチレンなどの各種熱可塑性樹脂、フッ素系、シリコーン系などの界面活性剤、長鎖脂肪酸、長鎖脂肪酸の金属塩、長鎖脂肪酸のエステル、長鎖脂肪酸のアミドおよびパラフィンワックスなどの各種離型剤およびハイドロタルサイト類などのイオン捕捉剤、有機過酸化物などの架橋剤などが挙げられる。

【0058】本発明のエポキシ樹脂組成物は上記各成分

を溶融混練によって製造することが好ましい。たとえば各種原料をミキサーなどの公知の方法で混合した後、バンパリーミキサー、ニーダー、ロール、単軸もしくは二軸の押出機およびコニーダーなどの公知の混練方法を用いて溶融混練することにより製造される。溶融混練時の樹脂温度としては、通常70～150℃の範囲が使用される。

【0059】本発明のエポキシ樹脂組成物は、加熱混練で溶融し、冷却さらに粉碎した粉末の形状、粉末を打鍛して得られるタブレットの形状、加熱混練で溶融し型内で冷却固化したタブレットの形状、加熱混練で溶融し押し出ししてさらに切断したペレットの形状などの状態で使用できる。

【0060】そしてこれらの形状から半導体素子の封止に供され半導体装置の製造が行われる。半導体を基板に固定した部材に対して、本発明のエポキシ樹脂組成物を、例えば120～250℃、好ましくは150～200

0℃の温度で、トランスファ成形、インジェクション成形、注型法などの方法で成形して、エポキシ樹脂組成物の硬化物によって封止された半導体装置が製造される。また必要に応じて追加熱処理（例えば、150～200℃、2～16時間）を行うことができる。

【0061】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はここに掲げた実施例によって限定されるものではない。なお、実施例中の配合量は重量%を示す。

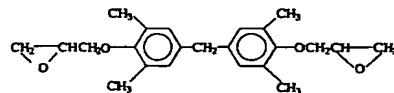
【0062】【実施例1～6、比較例1～4】表1に示した成分を表2～3に示す組成比（重量比）で、ミキサーによりドライブレンドした後、ロール表面温度90℃のミキシングロールを用いて5分間加熱混練後、冷却、粉碎して半導体封止用のエポキシ樹脂組成物を得た。

【0063】

【表1】

組成	項目	組成
エポキシ樹脂(A)	1	テトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量192）
	2	4,4'-ビス[2,3-エポキシプロポキシ]-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル（エポキシ当量196）
硬化剤(B)		フェノールアラカルギル樹脂 (水酸基当量175, 150℃: CI粘度0, 2 Pa・s)
硬化促進剤		トリフェニルカスフィン
触媒(C)	1	化学式(X)の有機銅化合物
	2	化学式(Y)の有機銅化合物
	3	化学式(Z)の有機銅化合物
	4	化学式(XII)の有機銅化合物
	5	ノーベラッF120（株式会社新日本化学） リン青青色5重量%、平均粒径25μm
	6	高重合ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量400） N-フェニル-4-アミノプロピルトリメトキシシラン
遮蔽塗料(C)		平均粒子径(アラル)2.0μmの遮蔽性塗料シリカ
遮蔽助剤		三酸化アンチモン
溶型用		モンタン油エスチルワックス
着色用		カーボンブラック

【0064】

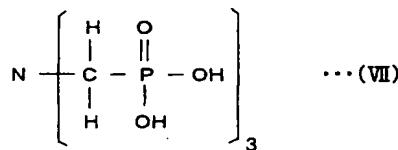


【化19】

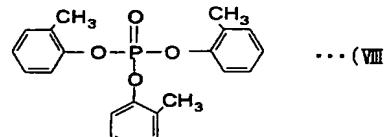
…(I)

【0065】

【化20】



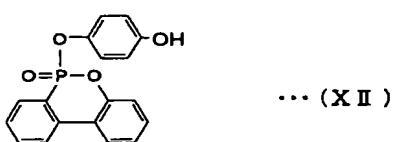
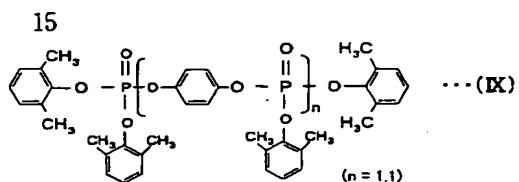
【化21】



【0066】

【0067】

【化22】



【0069】<耐れ特性(耐リフロー信頼性)評価>得られた樹脂組成物について144pinTQFP(外形:20mm×20mm×1.0mm、フレーム材料:42アロイ)用金型を用いて、低圧トランスマスター成形機で金型温度175℃、キュアータイム1分間の条件でパッケージを成形した。なお評価用のチップとしては表面に窒化珪素膜を被覆した模擬素子を搭載した、チップサイズ8mm×8mm×0.3mmのものを用いた。

【0070】上記成形により得られた144pinTQFPのパッケージ10個を175℃、6時間の条件でポストキュアした後、マイクロメーターにてパッケージ中央部の厚みI(μm)を計測した。これを30℃/80%RHで120時間加湿後、最高温度260℃(255℃以上で10秒維持)のIRリフロー炉で加熱処理した。パッケージが室温まで冷却した後、マイクロメーターにてパッケージの中央部の厚みII(μm)を計測した。さらに10個それぞれのパッケージについて(厚み

II-厚みI)を算出し、この10個の平均値を「耐れ」(μm)とした。なお、耐れは小さい方が好ましく、10μm以下であることが特に好ましい。

【0071】<PCT条件での密着性評価>ポリイミド膜コートのシリコンチップ(10mm×10mm×0.5mm厚み)を搭載した160pin-QFPを上記樹脂組成物で上記同様の条件で成形、ポストキュアし、PCT条件下でのポリイミドと樹脂組成物との密着性を調べた。PCT条件は121℃、100%RH、504時間で行い、剥離有無はPCT後のSAT(超音波探傷機)画像により調べた。

【0072】<難燃性試験>5"×1/2"×1/16"の燃焼用試験片を成形、ポストキュアしてUL94規格に従い難燃性を評価した。

【0073】

【表2】

配合成分	実施例					
	1	2	3	4	5	6
エポキシ樹脂(A)	0.8	2.5	4.8	3.7	3.7	2.8
	2.4	3.2	—	1.6	1.6	2.8
硬化剤(B)	0.0	3.9	3.8	4.2	4.1	4.5
	4.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
硬化促進剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	0.5	0.5	—	—	—	—
触媒(C)	0.5	—	1.0	—	—	—
	—	—	—	1.1	—	—
	—	—	—	—	1.2	—
	—	—	—	—	—	0.5
	—	—	—	—	—	—
	0.2	0.2	—	—	—	—
シランカップリング剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
無機充填料(D)	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
遮光剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
着色剤	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
耐半田リフロー性	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
パッケージ耐れ(μm)	1.2	1.0	8	1.0	8	7
	—	—	—	—	—	—
PCT条件での密着性(%)	6/16	3/16	0/16	1/16	0/16	0/16
	—	—	—	—	—	—
耐燃性(UL94)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	—	—	—	—	—	—

(注) ① 脱離パッケージはチップ底面の5%以上の剥離が生じたパッケージを示す。

配合成分	試験番号	(各中の配合量は質量%を示す)			
		1	2	3	4
エポキシ樹脂(A)	1	—	—	—	5.5
	2	5.3	5.4	5.3	—
硬化剤(B)	3	4.8	4.5	4.8	4.5
	4	0.1	0.1	0.1	0.1
硬化促進剤	5	—	—	—	—
	6	—	—	—	—
触媒(C)	7	—	—	—	—
	8	—	—	—	—
遮光剤(D)	9	—	—	—	—
	10	—	—	—	—
シランカップリング剤	11	—	—	—	—
	12	0.2	—	—	0.3
無機充填材(E)	13	0.5	0.6	0.6	0.6
	14	8.0	8.0	8.0	8.0
遮熱助剤	15	—	—	—	0.3
	16	—	—	—	—
着色剤	17	—	—	—	—
	18	—	—	—	—
耐半田リフロー性	19	—	—	—	—
	20	—	—	—	—
パッケージ耐熱(μm)	21	3.8	2.7	2.5	1.6
	22	—	—	—	—
PCT条件での密着性(41)	23	—	—	—	—
	24	—	—	—	—
耐開口部ガラス/耐開口部ガラス	25	1.6/1.6	1.6/1.6	1.6/1.6	1.6/1.6
	26	V-0	V-0	V-0	V-0
耐溶性(UL94)	27	—	—	—	—
	28	—	—	—	—

(注) 21 耐開口部ガラスはチップ面積の5%以上の開口部が生じたパッケージ数を示す。

【0075】表2～3に評価結果を示す。表2～3に見られるように燃系難燃剤添加系において化学式(I)で表されるテトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂を用いた場合、耐半田リフローにおける耐膨れ性に優れるとともに、PCTでのポリイミドとの密着性にも優れている。なお、比較例として、臭素含有難燃剤添加系においてテトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂を用いた場合、耐膨れ性とポリイミド密着性が不十分である。

る。

【0076】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば難燃剤として燃系難燃剤を主体とする樹脂組成物において、耐リフロー信頼性及び耐湿信頼性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び該エポキシ樹脂組成物によって封止してなる半導体装置を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
C 08 K 5/5397
5/5399
9/04
H 01 L 23/29
23/31

F I
C 08 K 5/5397
5/5399
9/04
H 01 L 23/30
R

Fターム(参考) 4J002 CD051 CD062 DE076 DE126
DE136 DE146 DE236 DJ016
DJ026 DJ036 DJ046 DL006
EW047 EW127 EW137 FD016
FD137 GQ05
4M109 AA01 BA01 CA02 CA21 EA02
EB02 EB04 EB06 EB07 EB08
EB09 EB13 EB18 EB19 EC01
EC06